

P. 21

(1)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-137109
(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl. C09D 11/00
C08F290/06
C09D 11/10
G03F 7/004
// G03F 7/027

(21)Application number : 08-239526 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
(22)Date of filing : 10.09.1996 (72)Inventor : AWAJI TOSHIO
OTSUKI NOBUAKI
ARAKAWA MOTOHIRO

(30)Priority
Priority number : 07237285 Priority date : 14.09.1995 Priority country : JP

(54) INK COMPOSITION FOR PHOTORESIST LIQUID SOLDER RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reprove photosensitivity, adherence and chemical resistance, by including a photoresetting resin and specific polymer particles.

SOLUTION: (A) a photoresetting resin is obtained by making 1 chemical equivalent of an epoxy group of an epoxy resin having 2 or more epoxy groups per 1 molecule react with 0.9-1.1 chemical equivalent of a carboxyl group of an unsaturated monobasic acid in the presence of an esterification catalyst at 80-130° C. A polyhydric compound such as a glycol and a monomer reactive with a acid group such as a multifunctional (meth) acrylate, an monomer having a epoxy group, a monomer having an aziridinyl group are subjected to emulsion polymerization in the presence of a polymer emulsifier such as a water-soluble or water-dispersing polymer having an acid value of not less than 200 and an alkyl end group to obtain (B) fine particles of a polymer with a Tg of not more than 20° C and particle sizes of 0.1-100μm. 100 pts.wt. (A) component, 1-50 pts.wt. (B) component 0.5-30 pts.wt. (C) photopolymerization initiator, and 5-100 pts.wt. (D) diluent monomer are blended.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An ink composition for photoresist liquefied solder resists characterized by a polymer particulate 20 ** or less distributing in this constituent in Tg in an ink composition for solder resists which contains a photo-setting resin as an essential ingredient.

[Claim 2]The ink composition according to claim 1 whose polymer particulate is what has the mean particle diameter of 0.1-100 micrometers.

[Claim 3]The ink composition according to claim 1 or 2 whose polymer particulate is an acrylic ester (meta) system polymer particulate.

[Claim 4]The ink composition according to any one of claims 1 to 3 whose polymer particulate is what has the structure of cross linkage.

[Claim 5]The ink composition according to any one of claims 1 to 4 which is what is produced by a photo-setting resin making unsaturated monobasic acid react to an epoxy resin which has two or more epoxy groups in one molecule.

[Claim 6]The ink composition according to any one of claims 1 to 5 whose photo-setting resin is what has three or more acrylyl groups (meta) in one molecule.

[Claim 7]The ink composition according to claim 6 in which said epoxy resin which is a raw material of a photo-setting resin is novolak type epoxy resin.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to the ink composition for photoresist liquefied solder resists suitable for the insulating layer of the solder resist for printed-circuit board manufacture, unelectrolyzed plating resist, and the build up method printed wired board, etc.

In more detail, it is high photosensitivity and is related with the ink composition for photoresist liquefied solder resists which can form the coat which can hold the adhesion which was excellent even if it moreover received the heat history after pattern formation, and chemical resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art]In connection with the densification of IC or very large scale integration, the printed-circuit board is fine-pattern[densification and]-ized increasingly in recent years, and reduction of circuit width and circuit spacing has been needed. The mainstream of the solder resist on a printed-circuit board has shifted to the developed type resist adapting the principle of the photographic method of negatives with advance of densification and fine-pattern-izing.

The liquefied development type resist to which a coating method in particular is not limited is in the limelight.

Since an organic solvent development type is not liked in respect of an environmental measure, the alkaline development type which can be developed in thin weak alkali solution is used chiefly, . Made the acid anhydride react to the epoxy (meta) acrylate produced by making acrylic acid (meta) react to an epoxy resin, and introduced the carboxyl group. Carboxyl group content epoxy (meta) acrylate etc. are known as an alkaline development type photo-setting resin (for example, JP,61-243869,A and JP,63-258975,A).

[0003]After the pattern formation method by liquefied development type resist applies resist, performs stoving and makes a coat form on a printed-circuit board first, a series of processes of sticking the film for pattern formation by pressure to this coat, and exposing and developing it to it are adopted. the above — since in process or the chemical resistance of a coat and an electrical property are raised to a post process, crosslinking reaction may be promoted by performing UV irradiation further or heating.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the place in which the demand of the densification of IC and very large scale integration, and a miniaturization and fine-pattern-izing of a printed-circuit board remains is added to examination from various points to the solder resist as opposed to not knowing and mounting technology. About mounting technology, a surface mount technology, multi pin-ized package art, etc. are put in practical use one after another, for example. On the other hand, although the characteristic of not changing even if it is exposed under an elevated temperature after resist coating formation for a long time is demanded especially concerning a solder resist, The satisfying result was not obtained yet, but the resist coating set under high temperature service started the volumetric shrinkage according to a thermal shock or crosslinking reaction advance after pattern formation for a long time, and the coat had a problem of a crack occurring or exfoliating from a substrate.

[0005]So, in this invention, even if it excels in high photosensitivity at the tuck free nature and development nature of the coat and is a case where it moreover passes through the heating process

under high temperature service after resist pattern formation. Let it be a technical problem to provide the highly efficient ink composition for photoresist liquefied solder resists in which neither generating of the crack of a regist layer, nor a fall or exfoliation of the adhesion of a regist layer by a volumetric shrinkage cannot take place.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention has a gist at a place whose Tg is what a polymer particulate 20 ** or less is distributing in an ink composition for photoresist liquefied solder resists which contains a photo-setting resin as an essential ingredient.

[0007] That the above-mentioned polymer particulate has the mean particle diameter of 0.1-100 micrometers, that it is an acrylic ester (meta) system polymer particulate, and having the structure of cross linkage, It is the point of providing resist which does not wake up a defect even if exposed under high temperature service after coat formation, and is an embodiment with respectively preferred this invention. It is preferred that the above-mentioned photo-setting resin is what is produced by making unsaturation a little salt acid react to an epoxy resin which has two or more epoxy groups in one molecule, and that it is what has three or more acryl groups (meta) especially in one molecule. Into this one molecule, what is necessary is just to compound a photo-setting resin which has three or more acryl groups (meta), using novolak type epoxy resin as said epoxy resin which is a raw material, and it forms a coat with which it is satisfied of various physical properties, such as heat resistance, chemical resistance, and an electrical property. A photo-setting resin is an embodiment also with preferred from same viewpoint polymers quantification also being carried out by reaction with a chain elongation agent in front of a reaction of an epoxy resin and acrylic acid (meta), or in the back.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention persons examine how to solve said technical problem by work of other ingredients, using the conventional ink composition for solder resists which has usually given the very good performance in the use as it is, and find out this invention.

[0009] The greatest point of this invention is that the polymer particulate is distributing in an ink composition. An optical exposure → though it is exposed under high temperature service and heat curing progresses in a regist layer after resist is formed through processes, such as development, by existence of a soft polymer particulate 20 ** or less, generating and the volumetric shrinkage of a crack are stopped and Tg prevents the fall of the adhesion of a regist layer.

[0010] Although the ink composition for photoresist liquefied solder resists of this invention makes a photo-setting resin and a polymer particulate an indispensable constituent, it explains first the polymer particulate which is a point of this invention.

[0011] Tg of the polymer which constitutes a polymer particulate from this invention must be 20 ** or less. Since the polymer particulate itself will become hard if Tg exceeds 20 **, it is for the effect which controls the volumetric shrinkage in the inside of the regist layer after photo-curing and generating of a crack not to be revealed. The polymer particulate as used in the field of this invention refers to particles when polymer is distributing in the state of a particle in the ink composition for solder resists, and the island in the sea island structure by the phase separation in an immiscible system and what is called a micro domain are also included in the "polymer particulate" of this invention.

[0012] As a polymer kind which constitutes a polymer particulate, not being limited especially if the above-mentioned Tg conditions are satisfied — crude rubber; butadiene series rubber (polybutadiene.) Synthetic rubbers, such as isoprene rubbers, such as NBR and SBR, and chloroprene system rubbers (IR, isobutylene isoprene rubber, etc.), or these vulcanizate; — polyorganosiloxane; — acrylic ester system polymer [which makes a subject the acrylic ester which is the esterification material of the straight chain shape and branched state aliphatic series of the carbon numbers 1-18 or alicyclic alcohol, and acrylic acid (meta-) (meta-) (meta-) acrylic ester — "— others —"] also containing a copolymer with monomer" are mentioned. Acid radical denaturation rubbers, such as a carboxyl group, and acrylic acid (meta), crotonic acid, The acrylic ester (meta) system polymer particulate which carried out copolymerization of the acid radical content monomers, such as publicly known unsaturated carboxylic acid, such as maleic acid and fumaric acid, acrylic acid (meta) 2-sulfonic acid ethyl, styrene sulfonic acid, vinylsulfonic acid, to acrylic ester (meta) is also available.

[0013] (meta-) since an acrylic ester system polymer particulate is constituted — "— others — as

monomer". For example, styrene system monomers, such as styrene, vinyltoluene, alpha-methylstyrene, (Meta) Acrylamide, N-monoalkyl (meta) acrylamide, Acrylamide (meta) system monomers, such as N,N-dialkyl (meta) acrylamide, (Meta) Hydroxyl content (meta) acrylic ester system monomers, such as monoester with acrylic acid hydroxyalkyl, acrylic acid (meta) and a polypropylene glycol, or a polyethylene glycol, Vinyl acetate, acrylonitrile (meta), etc. can be used. It adjusts and each of these monomers is used so that Tg of the polymer which constitutes particles may be 20 ** or less.

[0014]As for the polymer particulate of this invention, it is preferred to have the structure of cross linkage. Since introduction of the structure of cross linkage to a polymer particulate has comparatively low Tg, it makes simple the handling of a polymer particulate which is easy to carry out adhesion condensation, and it is effective for the damp-proof and chemical-resistant improvement in a regist layer. It is effective in preventing a polymer particulate from swelling with the photoresist reducibility monomer furthermore added into an ink composition if needed, or a diluting solvent.

[0015](Meta) In the case of an acrylic ester system polymer particulate, The polyfunctional (meta) acrylic ester which is ester of polyhydroxy compounds, such as glycol, and two or more acrylic acid (meta) in order to introduce the structure of cross linkage, (Meta) Carry out copolymerization of the polyfunctional monomer, such as acrylic acid allyl, divinylbenzene, and diallyl phthalate, or, (Meta) Epoxy group content monomers, such as metaglycidyl acrylate, an acryloyl (meta) aziridine, (Meta) Aziridinyl group content monomers, such as an acryloyloxyethyl aziridine, The method of carrying out copolymerization of the monomer which has reactivity with acid radicals, such as oxazolinyl group content monomers, such as 2-isopropenyl-2-oxazoline, and making the acid radical and crosslinking reaction in a polymer particulate causing etc. are employable.

[0016]These monomers for structure-of-cross-linkage introduction are good to carry out copolymerization at 10 or less % of the weight among a total-monomers ingredient. It is indispensable requirements that Tg is 20 ** or less, and in the particles of the not much dense structure of cross linkage, Tg exceeds 20 ** or the polymer particulate of this invention stops showing Tg substantially, and since the crack prevention or the volumetric-shrinkage preventive effect in a regist layer are not revealed, it is not preferred.

[0017]Especially as a manufacturing method of a polymer particulate, although not limited, since particle-like polymer is obtained simply, the emulsion polymerizing method is recommended. It is not limited especially as the emulsion polymerization method, but the package mixing polymerizing method, a monomer dropping test, the pre emulsion method, a seed polymerization method, the multi stage story polymerizing method (core shell), etc. can adopt all. (Meta) When manufacturing acrylic ester system polymer by emulsion polymerization, a publicly known emulsifier may be used, but a polymer emulsifier which was indicated by JP,5-25366,A can also be used. This polymer emulsifier is a with an acid values of 200 or more water-soluble or water-dispersion end alkyl group content polymer in which unsaturated carboxylic acid and carbon numbers, such as acrylic acid (meta), crotonic acid, maleic acid, and fumaric acid, use the alkyl mercaptan of 6-18 as the main ingredients, or its salt. In addition to unsaturated carboxylic acid and alkyl mercaptan, . Illustrated as a monomer which can be used since a polymer particulate is constituted. (Meta) It is preferred from a point of emulsification ability to be able to use an acrylic ester system monomer, a styrene system monomer, an acrylamide (meta) system monomer, etc., to choose the amount of alkyl mercaptan suitably, and to make it the molecular weights 300-7000.

[0018]If the monomer which has reactivity with the unsaturated carboxylic acid in an emulsifier is used for a part of polymer particulate constituent monomer when using this emulsifier, The adverse effect (the damp-proof fall and chemical-resistant fall in a regist layer) by an emulsifier can be prevented as much as possible, The monomer which has reactivity with the above-mentioned acid radical as such a monomer, Namely (meta), epoxy group content monomers, such as metaglycidyl acrylate, (Meta) Oxazolinyl group content monomers, such as aziridinyl group content monomers, such as an acryloyl aziridine and an acryloyloxyethyl (meta) aziridine, and 2-isopropenyl-2-oxazoline, etc. are mentioned.

[0019]As for the mean particle diameter of the polymer particulate used by this invention, it is preferred that it is 0.1-100 micrometers. The thing of the major diameter which a packing effect will not be revealed if smaller than 0.1 micrometer, and exceeds 100 micrometers is not preferred in order to reduce the accuracy of a resist pattern.

[0020]The quantity of the polymer particulate in the ink composition for solder resists has the preferred range of one to 50 weight section to the photo-setting resin 100 below-mentioned weight section. If less than one weight section, the preventive effect of the crack generation by the heat history after regist layer formation or a volumetric shrinkage will not be revealed. If it blends more mostly than 50 weight sections, since the characteristics, such as the heat resistance of alkali development property, resolution, and a cured film, get worse, it is not desirable.

[0021]The combination method to the ink composition for solder resists of a polymer particulate, Although not limited in particular, an emulsion is directly added as it is to the inside which mixed the diluent with the epoxy resin which is a starting material of the below-mentioned photo-setting resin or this photo-setting resin, and the method of removing water under ordinary pressure or decompression is recommended. The diluent which can carry out azeotropy to water may be used.

[0022]Next, ingredients other than the polymer particulate in the ink composition for solder resists are explained. Although the kind in particular of photo-setting resin is not limited, the use of oligomer of the optical radical polymerization nature called what is called epoxy acrylate produced by making unsaturated monobasic acid react to the epoxy resin which has two or more epoxy groups in one molecule is recommended. The epoxy acrylate of various kinds, such as quantity etc. of the acrylyl group decided by the kind of epoxy resin, for example, a molecular weight, and a weight per epoxy equivalent and the quantity of the unsaturated monobasic acid made to react (meta), is known, and any epoxy acrylate can be used in this invention.

[0023]As an epoxy resin of a starting material, Bisphenol-type-epoxy-resin; Biphenyl type epoxy resin; Cycloaliphatic-epoxy-resin; polyfunctional glycidyl amineresin [, such as tetraglycidyl ether aminodiphenylmethane,]; — polyfunctional glycidyl ether resin [, such as tetra phenyl-glycidyl-ether ethane]; — phenol novolak-type-epoxy-resin and cresol-novolak-type-epoxy-resin; — phenol, o-cresol, By a condensation reaction with phenols, such as m-cresol, naphthols, and the aromatic aldehyde that has a phenolic hydroxyl group. The reactant of the polyhydric phenol compound and epichlorohydrin which are obtained; by the addition reaction of phenols and diolefin compounds, such as divinylbenzene and a dicyclopentadiene. A reactant with the polyhydric phenol and epichlorohydrin which are obtained; what [epoxidated the ring-opening-polymerization thing of 4-vinylcyclohexene 1-oxide with the peroxy acid]; etc. are mentioned. What carried out chain extension by the reaction of each of these epoxy resins and chain elongation agents, such as polybasic acid, a polyhydric phenol compound, a polyfunctional amino compound, or a multivalent thiol, can be used.

[0024]With the unsaturated monobasic acid for making it react to the above-mentioned epoxy resin, and introducing the acrylyl group (meta) of photopolymerization nature into a photo-setting resin. It is a thing of monobasic acid which has one carboxyl group and one or more acrylyl groups (meta), Specifically Acrylic acid, methacrylic acid, The polyfunctional (meta) acrylate which has one hydroxyl and two or more acrylyl groups (meta), the carboxyl group content polyfunctional (meta) acrylate which is the reactants of the dibasic acid anhydride of the below-mentioned polybasic acid anhydrides, etc. are mentioned into one molecule.

[0025]The reaction of an epoxy resin and unsaturated monobasic acid usually receives the 1 chemical equivalent epoxy group in an epoxy resin in accordance with a publicly known method, Prepare a raw material so that the carboxyl group in unsaturated monobasic acid may serve as 0.9 to 1.1 chemical equivalent, and as an esterification catalyst, For example, quarternary ammonium salt, such as the third class amine, such as triethylamine, and triethyl benzylammonium chloride, Using organic acid, mineral salt, or chelate compound of phosphorus compounds, such as imidazole compounds, such as 2-ethyl-4 methylimidazole, and triphenyl phosphine, and metal, etc., under existence of the below-mentioned diluent or nonexistence, The epoxy (meta) acrylate which is a photo-setting resin is obtained by carrying out at 80-130 ** under existence of polymerization inhibitor, such as hydroquinone and oxygen.

[0026]If the hydroxyl and the polybasic acid anhydride in the above-mentioned epoxy (meta) acrylate are made to react, the photo-setting resin in which alkaline development is possible can be obtained. As a polybasic acid anhydride, phthalic anhydride, a succinic anhydride, a maleic anhydride, Tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, 3,6- and methylene tetrahydro phthalic anhydride, methyl, and methylene tetrahydro phthalic anhydride, Dibasic acid anhydrides, such as tetrabromo phthalic anhydride and trimellitic acid, aliphatic series or aromatic tetrabasic acid dianhydride, etc. is mentioned, and one sort or two sorts

or more can be used among these.

[0027]0.1 to 1.1 chemical equivalent is [amount of the polybasic acid anhydride used] suitable to the 1 chemical equivalent hydroxyl in epoxy (meta) acrylate, and a reaction condition is performed at 50-130 ** under existence of polymerization inhibitor, such as hydroquinone and oxygen, under existence of a diluent or nonexistence. At this time, if needed Quaternary ammonium salt, such as the third class amine, such as triethylamine, and triethyl benzylammonium chloride, The chloride salt of metal, such as lithium, a zirconium, potassium, sodium, tin, zinc, and lead, bromide salt, or these hydrates may be added as a catalyst.

[0028]By the above reaction, the photo-setting resin of the alkaline development type which has an acryl group (meta) and a carboxyl group is obtained. Although this resin can be used also in itself as a photo-setting resin which is an essential ingredient of this invention constituent, for the improvement in paint film property of the tuck free nature before an optical exposure, adhesion, etc., it is preferred to consider it as the photo-setting resin of the form which made the chain elongation agent react and carried out polymers quantification more.

[0029]Especially the photo-setting resin of this invention is a point which forms the cured film excellent in physical properties, such as heat resistance, chemical resistance, and an electrical property, and it is preferred that it is resin which has three or more acryl groups (meta) in one molecule. Such resin can be obtained by using the polyfunctional (meta) acrylate which has two or more acryl groups (meta) as unsaturated monobasic acid as an epoxy resin of a starting material, using an epoxy resin of three or more organic functions like novolak type epoxy resin. Even if it is an epoxy resin of two organic functions, such as bisphenol type epoxy resin, after making it react to unsaturated monobasic acid, resin of four (carrying out chain extension) or more organic functions can be obtained by making a diisocyanate compound react to the hydroxyl to generate. The resin which has three or more acryl groups (meta) in one molecule can be similarly obtained by making the epoxy resin of two organic functions react to this, and carrying out chain extension to it using the carboxyl group introduced by the reaction of epoxy (meta) acrylate and a polybasic acid anhydride.

[0030]It is preferred to make the ink composition for solder resists of this invention contain a photopolymerization initiator and diluent other than the above-mentioned indispensable constituent. As a photopolymerization initiator, can use a publicly known thing, and specifically Benzoin, Benzoin and its alkyl ether, such as benzoin methyl ether and benzoin ethyl ether; An acetophenone, A 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone, an 1,1-dichloroacetophenone, Acetophenones, such as 4-(1-t-butylidioxy 1-methylethyl) acetophenone; 2-methylantraquinone, Anthraquinone; 2,4-dimethyl thioxan tons, such as 2-amyl anthraquinone, 2-t-butylanthraquinone, and 1-chloroanthraquinone, Ketals, such as thioxan ton; acetophenone dimethyl ketals, such as a 2,4-diisopropyl thioxan ton and 2-chloro thioxan ton, and benzyl dimethyl ketal; Benzophenone, 4-(1-t-butylidioxy 1-methylethyl) benzophenone, 3, 3, 4, 4'-tetrakis. (t-butylidioxy carbonyl) Benzophenones, such as benzophenone; 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propan-1-one and 2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)- Butanone-1;. Acyl phosphine oxide and xanthones are mentioned.

[0031]these photopolymerization initiators being used as one sort or two sorts or more of mixtures, and receiving photo-setting resin 100 weight section — 0.5 – 30 ***** rare ***** — things are preferred. Since a polymerization does not take place easily even if optical irradiation time must be increased or it performs an optical exposure when there is less quantity of a photopolymerization initiator than 0.5 weight sections, suitable surface hardness is no longer obtained. Even if the quantity of a photopolymerization initiator exceeds 30 weight sections, there is no merit used so much.

[0032]As a diluent which can be used for the ink composition for solder resists, It is preferred one sort or for two or more sorts to be able to use it, mixing, and to blend the reducibility monomer which can participate in a solvent or a photopolymerization reaction to photo-setting resin 100 weight section according to the optimal viscosity of each coating method for five to 500 weight section. It is preferred on physical properties to carry out 5-100 weight-section combination of the reducibility monomer for a reducibility monomer to photopolymer 100 weight section especially as a diluent, when independent or using by mixing.

[0033]As a solvent, cellosolve; carbitols, such as hydrocarbon; cellosolves, such as toluene and xylene, and butyl cellosolve, Carbitols, such as butylcaritol; ether, such as ketone; diethylene glycol dimethyl ether, such as ester species; methyl isobutyl ketone, such as a cellosolve acetate and carbitol acetate, and methyl ethyl ketone, etc. are mentioned. As a reducibility monomer, diethylene

GURIKORUJI (meta) acrylate, Propyleneglycol di(meth) acrylate, beta-hydroxyethyl (meta) acrylate, (2-oxo 1,3-dioxolane 4-yl)-methyl (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, The Tori (meta) acrylate of pentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, and tris (hydroxyethyl) isocyanurate, etc. are mentioned.

[0034]Although the ink composition for solder resists of this invention uses as an essential ingredient the photo-setting resin explained above and a polymer particulate and a photopolymerization initiator and a diluent are contained preferably, Furthermore, if needed Fillers, such as talc, clay, and barium sulfate, the paints for coloring, A defoaming agent, a coupling agent, a leveling agent, etc. and novolak type epoxy resin, Epoxy curing agents, such as epoxy resins, such as a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, and triglycidyl isocyanurate, and dicyandiamide, and an imidazole compound, etc. can also be added.

[0035]Since the portion with which light is not irradiated dissolves the thing in which the alkaline development of the photo-setting resin which can be used by this invention is possible in an alkaline aqueous solution, alkaline development is possible. As alkali which can be used for development, for example Sodium carbonate, potassium carbonate, Alkaline earth metal compound; ammonia, such as alkali-metal-compound; calcium hydroxide, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate; Monomethylamine, Dimethylamine, trimethylamine, monoethyl amine, diethylamine, Triethylamine, monopropyl amine, dimethyl propylamine, Water-soluble organic amine, such as monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, dimethylaminoethyl methacrylate, and polyethyleneimine, is mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0036]

[Example]Although this invention is further explained in full detail according to an example below, the following example does not restrict this invention and all the things done for change implementation in the range which does not deviate from the meaning of front and a postscript are included by the technical range of this invention. The part in an example and % are weight references.

[0037]Teaching 180 copies of isopropyl alcohol to the flask provided with Example 1 <(meta) composition of acrylic ester system polymer particulate [1]> agitator, the reflux condenser, the nitrogen introducing pipe, the thermometer, and the dropping funnel, and blowing nitrogen into it, temperature up was carried out and it was made to flow back for 10 minutes to 81 **. In this flask, 53.6 copies of acrylic acid, 16.5 copies of lauryl methacrylate, The mixture of BUREMMA PE-200 (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, polyethylene-glycol monomethacrylic acid ester) 91 copy, 13.7 copies of n-dodecyl mercaptans, and 0.4 copy of 2,2'-azobisisobutyronitrile was dropped over 2 hours. After the end of dropping, aging was further performed by the reflux condition for 1 hour, and the solution of polymer emulsifier ** of 49.1% of the nonvolatile matter was obtained.

[0038]Next, temperature up was carried out to 70 **, having taught 63 copies of ion exchange water to another flask provided with an agitator, the reflux condenser, the nitrogen introducing pipe, the thermometer, and the dropping funnel, and blowing nitrogen gas into it. 85 copies of ethyl acrylate, ten copies of methyl methacrylate, five copies of glycidyl methacrylates, 0.5 copy of ammonia solution and 36 copies of ion exchange water could be mixed with 4.1 copies of solutions of polymer emulsifier ** 28%, it agitated, the pre emulsion emulsified thoroughly was created, and it taught the dropping funnel of the above-mentioned flask.

[0039]After pouring eight copies of 5% solution of the ammonia neutralizing salt of 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) into a flask, the above-mentioned pre emulsion was dropped over 3.5 hours from the dropping funnel. It held at 70-75 ** during dropping. The polymerization was terminated for churning continuously [ten copies of ion exchange water washed the pre emulsion which remained after the end of dropping, and in the funnel, and the penetrant remover was put into the flask, and / for further 2 hours]. The emulsion of the acrylic ester (meta) system polymer particulate [1] of 46.0% of a nonvolatile matter was obtained. It was -8 **, when a part of emulsion was extracted, water was evaporated and Tg of polymer was measured with the differential scanning calorimeter.

[0040]<Manufacture of the ink composition for solder resists> 80 copies of ethylcarbitol acetate was added to the cresol-novolak-type-epoxy-resin YDCN-703 (Tohto Kasei make, weight per epoxy equivalent 200) 100 copy, and heating and dissolving were carried out to it at 120 ** under churning. After cooling to 60 **, 43.48 copies of emulsions of the above-mentioned polymer particulate [1]

were added, temperature up was carried out to 130 ** under churning, and water was removed thoroughly. Subsequently, 36.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.11 copy of methylhydroquinone were added, and it was made to react at 110 ** for 3 hours. The acid value of the reactant was set to 3.0 and introduction of the acryl group was checked. Next, 45.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride, 29 copies of ethylcarbitol acetate, and 0.14 copy of anhydrous salt-sized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 3 hours. The mixed composition (A-1) of a polymer particulate [1] and the ethylcarbitol acetate which contains the photo-setting resin of the acid value 90 65% was obtained.

[0041]80 copies of ethylcarbitol acetate was added to 100 copies of same epoxy resins (cresol-novolak-type-epoxy-resin YDCN-703) as example 2 Example 1, and heating and dissolving were carried out to them at 120 ** under churning. Subsequently, 36.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.11 copy of methylhydroquinone were added, and it was made to react at 110 ** for 3 hours. The acid value of the reactant was set to 3.3 and introduction of the acryl group was checked. After cooling to 60 **, 43.48 copies of emulsions of the polymer particulate [1] compounded in Example 1 were added, temperature up was carried out to 115 ** under churning, and water was removed thoroughly.

[0042]Then, 45.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride, 29 copies of ethylcarbitol acetate, and 0.14 copy of anhydrous salt-sized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 3 hours. The mixed composition (A-2) of a polymer particulate [1] and the ethylcarbitol acetate which contains the photo-setting resin of the acid value 90 65% was obtained.

[0043]80 copies of ethylcarbitol acetate was added to 100 copies of same epoxy resins as example 3 Example 1, and heating and dissolving were carried out to them at 120 ** under churning.

Subsequently, 36.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.11 copy of methylhydroquinone were added, and it was made to react at 110 ** for 3 hours. The acid value of the reactant was set to 3.3 and introduction of the acryl group was checked. Next, 45.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride, 29 copies of ethylcarbitol acetate, and 0.14 copy of anhydrous salt-sized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 3 hours. After cooling to 60 **, add 43.48 copies of emulsions of the polymer particulate [1] compounded in Example 1, carry out temperature up to 115 ** under churning, remove water thoroughly, and A polymer particulate [1], The mixed composition (A-3) with the ethylcarbitol acetate which contains the photo-setting resin of the acid value 91 65% was obtained.

[0044]In the synthesizing process of the polymer particulate of Example 4 <(meta) composition of acrylic ester system polymer particulate [2]> example 1, Except having replaced with polymer emulsifier ** and having used the high tenor N08 (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, alkylphenyl polyethylene oxide sulfonic acid ammonium), The emulsion polymerization was performed like Example 1 and the emulsion of the acrylic ester (meta) system polymer particulate [2] of 46.5% of a nonvolatile matter was obtained. It was -10 **, when a part of emulsion was extracted, water was evaporated and Tg of polymer was measured with the differential scanning calorimeter.

[0045]80 copies of ethylcarbitol acetate was added to 100 copies of same epoxy resins as Example 1, and heating and dissolving were carried out to them at 120 ** under churning. After cooling to 60 **, 43.01 copies of emulsions of the above-mentioned polymer particulate [2] were added, temperature up was carried out to 130 ** under churning, and water was removed thoroughly. Subsequently, 36.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.11 copy of methylhydroquinone were added, and it was made to react at 110 ** for 3 hours. The acid value of the reactant was set to 3.0 and introduction of the acryl group was checked. Next, 45.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride, 29 copies of ethylcarbitol acetate, and 0.14 copy of anhydrous salt-sized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 3 hours. The mixed composition (A-4) of a polymer particulate [2] and the ethylcarbitol acetate which contains the photo-setting resin of the acid value 89 65% was obtained.

[0046]80 copies of ethylcarbitol acetate was added to the example 5 bisphenol-A-type epoxy resin GY-250 (Ciba-Geigy make, weight per epoxy equivalent 185) 100 copy, and under churning, temperature up was carried out to 60 **, and it was considered as the homogeneous solution. After adding 43.48 copies of emulsions of the polymer particulate [1] compounded in Example 1, temperature up was carried out to 130 ** under churning, and water was removed thoroughly. Subsequently, 38.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.12 copy of

methylhydroquinone were added, and it was made to react at 110 ** for 3 hours. This reactant was cooled to 100 **, 82.2 copies of tetrahydro phthalic anhydride and 0.14 copy of anhydrous salt-ized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 10 hours. Add 50 copies of epoxy resin GY-250, and it is made to react at 110 ** for 5 hours, and 39.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride and 98.1 copies of ethylcarbitol acetate were added, and it was made to react at 100 ** further for 3 hours. The mixed composition (A-5) of a polymer particulate [1] and the ethylcarbitol acetate which contains the photo-setting resin of the acid value 93 65% was obtained.

[0047]80 copies of ethylcarbitol acetate was added to 100 copies of same epoxy resins (cresol-novolak-type-epoxy-resin YDCN-703) as comparative example 1 Example 1, and heating and dissolving were carried out to them at 120 ** under churning. Subsequently, added 36.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.11 copy of methylhydroquinone, it was made to react at 110 ** for 3 hours, and it was checked that the acid value of the reactant had been set to 3.3. Next, 45.6 copies of tetrahydro phthalic anhydride, 18.3 copies of ethylcarbitol acetate, and 0.14 copy of anhydrous salt-ized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 3 hours. The mixed composition (A-6) with the ethylcarbitol acetate which does not contain a polymer particulate and which contains the photo-setting resin of the acid value 95 65% was obtained.

[0048]To 100 copies of same epoxy resins (bisphenol A type epoxy resin GY-250) as comparative example 2 Example 5. 80 copies of ethylcarbitol acetate was added, temperature up was carried out to 110 ** under churning, 38.9 copies of acrylic acid, 0.14 copy of chromic chloride 6 hydrate, and 0.12 copy of methylhydroquinone were added, and it was made to react for 3 hours. This reactant was cooled to 100 **, 82.2 copies of tetrahydro phthalic anhydride and 0.14 copy of anhydrous salt-ized lithium were added, and it was made to react at 100 ** for 10 hours. Next, add 50 copies of epoxy resin GY-250, and it is made to react at 110 ** for 5 hours, and 33.1 copies of tetrahydro phthalic anhydride and 83.8 copies of ethylcarbitol acetate were added, and it was made to react at 100 ** further for 3 hours. The mixed composition (A-7) with the ethylcarbitol acetate which does not contain a polymer particulate and which contains the photo-setting resin of the acid value 92 65% was obtained.

[0049]About mixed composition (A-1) – (A-7) obtained by Examples 6–10, three to comparative example 5 Examples 1–5, and the comparative examples 1–2, it adjusted by the combination shown in Table 1, and the ink composition for solder resists was obtained. The result evaluated by the following methods is shown in Table 2.

[0050][Evaluation of development nature] On copper clad laminate with a thickness of 1.6 mm which carried out degreasing washing, the ink composition for solder resists was applied to a thickness of 20–30 micrometers, predetermined time (30, 40, 50, and 60 minutes) desiccation was carried out at 80 ** all over the hot wind circle method drying furnace, and the coat was obtained. Subsequently, development was respectively performed for 80 seconds under the pressure of 2.1 kg/cm² at 30 ** 1% using Na₂CO₃ solution, and viewing estimated the resin which remains.

fitness: — defect: by which resist does not remain at all on a copper surface — resist remains considerably on a copper surface [0051][Alkali-proof evaluation] The coat was formed like the time of development nature evaluation, and it irradiated with the light volume of 500 mJ/cm² using the ultrahigh pressure mercury lamp of 1Kw, and heated at 150 more ** for 30 minutes. It was immersed in 20 ** 10% sodium hydroxide solution for 20 minutes after that, and viewing estimated the paint film state after immersion.

O : — unusual to the appearance of film — it carried out, and x:coat swelled or exfoliated [0052]

[Evaluation of adhesion] After having formed the coat like the time of development nature evaluation, irradiating with the light volume of 500 mJ/cm² using the extra-high pressure mercury lamp of 1Kw and heating for 30 minutes at 150 ** subsequently, according to the method of examining JIS D-0202, the 100 squares (1 mm x 1 mm) were minced. Heating was performed at 175 more ** or 200 ** for 30 minutes, the peeling examination by adhesive tape was done to each sample, and the desquamative state of the coat was judged visually.

O : it is completely change-less **:80/100 – 99/100x:0/100 – 79/100 at 100/100. [0053]

[Table 1]

	実施例					比較例		
	6	7	8	9	10	3	4	5
混合組成物(90重量部)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-6	A-7
希釈剤：多官能モノマー ペンタエリスリトール テトラアクリレート	15	15	15	15	15	15	5	15
希釈剤：溶剤 エチルカルピトールアセテート	20	20	20	20	20	20	20	20
光重合開始剤：イルガキュア907 ¹⁾	8	8	8	8	8	8	8	8
エポキシ樹脂：EPN-1138 ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20
エポキシ硬化剤：ジシアンジアミド	2	2	2	2	2	2	2	2
充填剤：硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30	30
消泡剤：フローレンAC300 ³⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
顔料：フタロシアニングリーン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

1) チバガイギー社製の光重合開始剤

(表の各数値は重量部である)

2) チバガイギー社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂

3) 共栄社油脂化学製の消泡剤

[0054]

[Table 2]

	80℃での乾燥時間	実施例					比較例		
		6	7	8	9	10	3	4	5
現像性評価	30分	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	40分	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	50分	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	60分	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐アルカリ性		○	○	○	○	○	○	×	○
密着性：175℃×30分 ：200℃×30分	○	○	○	○	○	×	△	△	×
	○	○	○	○	○	×	×	△	×

[0055]It is clear example's [each] of this invention which uses the ink composition for solder resists which contains a polymer particulate (examples 6-10) to excel in development nature, and the alkali resistance and adhesion after a heating process. However, in the comparative example which is not blended [of a polymer particulate], the difference has come out clearly with the example in the adhesion after a heating process. It was thought that this was because a detailed crack and volumetric shrinkage arose in the resist layer and adhesion with a substrate fell to it in the heating process after an optical exposure, and it was checked that existence of a polymer particulate can prevent such inconvenience.

[0056]

[Effect of the Invention] Tg was only able to distribute a polymer particulate 20 ** or less in the constituent, and the ink composition for solder resists of this invention was able to form the resist layer which shows the outstanding adhesion over a substrate also in the line on which a heating process is incorporated after pattern formation. Since it is not necessary to change the molecular design of a photo-setting resin with a line with a heating process, and the line which is not, The highly efficient ink composition for photoresist liquefied solder resists which can form the cured film which is excellent in the tack free nature before an optical exposure, and has high resolution and the outstanding alkali development property, and was excellent in adhesion, heat resistance, chemical resistance, etc. can be provided.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-137109

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T E		C 0 9 D 11/00	P T E
C 0 8 F 290/06	M R V		C 0 8 F 290/06	M R V
C 0 9 D 11/10	P T V		C 0 9 D 11/10	P T V
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1 C1
// G 0 3 F 7/027	5 1 5		7/027	5 1 5

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願平8-239526	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)9月10日	(72)発明者	淡路 敏夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31)優先権主張番号	特願平7-237285	(72)発明者	大槻 信章 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32)優先日	平7(1995)9月14日	(72)発明者	荒川 元博 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 小谷 悅司 (外2名)

(54)【発明の名称】光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 レジストパターン形成後に加熱工程を経る場合であっても、レジスト層のクラックの発生や体積収縮によるレジスト層の密着性の低下あるいは剥離等が起り得ない高性能な光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物を提供する。

【解決手段】 光硬化性樹脂を必須成分として含有する光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物において、該組成物中にT_gが20°C以下のポリマー微粒子が分散しているものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光硬化性樹脂を必須成分として含有するソルダーレジスト用インキ組成物において、該組成物中に、 T_g が20°C以下のポリマー微粒子が分散していることを特徴とする光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物。

【請求項2】ポリマー微粒子が、0.1～100μmの平均粒子径を有するものである請求項1に記載のインキ組成物。

【請求項3】ポリマー微粒子が、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー微粒子である請求項1または2に記載のインキ組成物。

【請求項4】ポリマー微粒子が、架橋構造を有するものである請求項1～3のいずれかに記載のインキ組成物。

【請求項5】光硬化性樹脂が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られるものである請求項1～4のいずれかに記載のインキ組成物。

【請求項6】光硬化性樹脂が、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するものである請求項1～5のいずれかに記載のインキ組成物。

【請求項7】光硬化性樹脂の原料である前記エポキシ樹脂が、ノボラック型エポキシ樹脂である請求項6に記載のインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層等に適した光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物に関するものであり、さらに詳しくは、高感光度で、しかもパターン形成後に熱履歴を受けても優れた密着性や耐薬品性を保持し得る塗膜を形成し得る光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年ICや超LSIの高密度化に伴い、プリント配線基板はますます高密度化・ファインパターン化されており、回路幅および回路間隔の縮小が必要となってきた。高密度化・ファインパターン化の進行に伴い、プリント配線基板上のソルダーレジストの主流は、写真法の原理を応用した現像型レジストへと移行しており、特にコーティング法の限定されない液状現像型レジストが脚光を浴びている。環境対策の点で有機溶剤現像型は好まれないため、希薄な弱アルカリ水溶液で現像できるアルカリ現像型がもっぱら使用されていて、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレートに酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入した、カルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート等がアルカリ現像型の光硬化性樹

脂として知られている(例えば、特開昭61-243869号や特開昭63-258975号)。

【0003】液状現像型レジストによるパターン形成方法は、まずプリント配線基板上にレジストを塗布し加熱乾燥を行って塗膜を形成させた後、この塗膜にパターン形成用フィルムを圧着し、露光して、現像するという一連の工程が採用されている。また上記工程中または後工程に、塗膜の耐薬品性や電気特性を向上させるため、さらに紫外線照射を行ったり、あるいは加熱することによって架橋反応を促進することもある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、IC、超LSIの高密度化や、プリント配線基板の小型化・ファインパターン化の要求はとどまるところを知らず、実装技術に対して、あるいはソルダーレジストに対して、様々な点から検討が加えられている。実装技術に関しては、例えば表面実装技術や多ピン化パッケージ技術等が次々と実用化されている。一方ソルダーレジストに関しては、特にレジスト塗膜形成後、高温下に長時間さらされても変化しない特性が要求されているが、満足できる結果はまだ得られておらず、パターン形成後、長時間、高温条件下におかれたレジスト塗膜は、熱衝撃や架橋反応進行によって体積収縮を起こし、塗膜にクラックが発生したり、基板から剥離してしまうという問題があった。

【0005】そこで本発明では、高感光度で塗膜のタックフリーや現像性に優れており、しかもレジストパターン形成後に高温条件下的加熱工程を経る場合であっても、レジスト層のクラックの発生や体積収縮によるレジスト層の密着性の低下あるいは剥離等が起り得ない高性能な光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物を提供することを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、光硬化性樹脂を必須成分として含有する光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物中に、 T_g が20°C以下のポリマー微粒子が分散しているものであるところに要旨を有する。

【0007】上記ポリマー微粒子が、0.1～100μmの平均粒子径を有すること、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー微粒子であること、架橋構造を有することは、塗膜形成後に高温条件下にさらされても不良を起こさないレジストを提供する点で、それぞれ本発明の好ましい実施態様である。また上記光硬化性樹脂が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩酸を反応させて得られるものであること、特に1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するものであることが好ましい。この1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する光硬化性樹脂は、原料である前記エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂を用いて合成すれば良く、耐熱性、耐薬品性、電気特性等の諸物性を満足する塗膜を形成する。光硬化性樹脂

が、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応前または後に、鎮延長剤との反応によって高分子量化されたものであることも同様の観点から好ましい実施態様である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明者らは、通常用途においては非常に良好な性能を与えていたる従来のソルダーレジスト用インキ組成物をそのまま用い、他成分の働きによって前記課題を解決する方法を検討し、本発明を見出したものである。

【0009】本発明の最大のポイントは、インキ組成物中にポリマー微粒子が分散していることである。光照射→現像等の工程を経てレジストが形成された後、高温条件下にさらされてレジスト層中で熱硬化が進んだとしても、 T_g が20°C以下の柔らかいポリマー微粒子の存在によって、クラックの発生や体積収縮が抑えられ、レジスト層の密着性の低下を防止するのである。

【0010】本発明の光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物は、光硬化性樹脂とポリマー微粒子を必須構成成分とするものであるが、本発明のポイントであるポリマー微粒子についてまず説明する。

【0011】本発明では、ポリマー微粒子を構成するポリマーの T_g が20°C以下でなければならない。 T_g が20°Cを超えると、ポリマー微粒子自体が硬くなるので、光硬化後のレジスト層中の体積収縮やクラックの発生を抑制する効果が発現しないのである。なお、本発明でいうポリマー微粒子とは、ポリマーがソルダーレジスト用インキ組成物中で微粒子状態で分散しているときの微粒子を指し、非相容系での相分離による海島構造における島や、いわゆるミクロドメインも本発明の「ポリマー微粒子」に含まれる。

【0012】ポリマー微粒子を構成するポリマー種類としては、上記 T_g 条件を満足するものであれば特に限定されず、天然ゴム；ブタジエン系ゴム（ポリブタジエン、NBR、SBR等）、イソブレン系ゴム（IR、ブチルゴム等）、クロロブレン系ゴム等の合成ゴム、あるいはこれらの加硫物；ポリオルガノシロキサン；炭素数1～18の直鎖状・分歧状脂肪族または脂環式アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル化物である（メタ）アクリル酸エステルを主体とする（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー【（メタ）アクリル酸エステルと「他のモノマー」との共重合体も含む】等が挙げられる。また、カルボキシル基等の酸基変性ゴムや、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の公知の不飽和カルボン酸や、（メタ）アクリル酸2-スルホン酸エチル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等の酸基含有モノマーを、（メタ）アクリル酸エステルと共に重合した（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子も利用可能である。

【0013】（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微

粒子を構成するための「他のモノマー」としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、（メタ）アクリルアミド、N-モノアルキル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系モノマー、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、（メタ）アクリル酸とポリブロビレングリコールもしくはポリエチレングリコールとのモノエステル等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル等を利用することができる。これらのモノマーは、いずれも微粒子を構成するポリマーの T_g が20°C以下になる様に調整して利用される。

【0014】本発明のポリマー微粒子は、架橋構造を有していることが好ましい。ポリマー微粒子への架橋構造の導入は、 T_g が比較的低いため粘着凝集し易いポリマー微粒子の取扱いを簡便にし、またレジスト層の耐湿性、耐薬品性の向上に効果的である。さらに必要に応じてインキ組成物中に加えられる光硬化性希釈性モノマーや希釈溶剤によって、ポリマー微粒子が膨潤してしまうのを防止する効果もある。

【0015】（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子の場合は、架橋構造を導入するには、グリコール等のポリヒドロキシ化合物と2個以上の（メタ）アクリル酸とのエステルである多官能（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等の多官能モノマーを共重合せたり、（メタ）アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー、（メタ）アクリロイルアジリジン、（メタ）アクリロイルオキシエチルアジリジン等のアジリジニル基含有モノマー、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリニル基含有モノマー等の酸基との反応性を有するモノマーを共重合させて、ポリマー微粒子中の酸基と架橋反応を起こさせる方法等が採用できる。

【0016】これらの架橋構造導入用モノマーは全モノマー成分中10重量%以下で共重合させると良い。本発明のポリマー微粒子は T_g が20°C以下であることが必須要件であり、あまり密な架橋構造の微粒子では、 T_g が20°Cを超えるか、または実質的に T_g を示さなくなると共に、レジスト層におけるクラック防止や体積収縮防止効果が発現しないため好ましくない。

【0017】ポリマー微粒子の製造方法としては、特に限定されないが、エマルジョン重合法が微粒子状のポリマーが簡単に得られるため推奨される。エマルジョン重合法としては特に限定されず、一括混合重合法、モノマー滴下法、プレエマルジョン法、シード重合法、多段階重合法（コアシェル）等いずれも採用可能である。

（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーをエマルジョン重合で製造する場合、公知の乳化剤を用いても良いが、

50 特開平5-25366号に開示された様なポリマー乳化

剤を利用することもできる。このポリマー乳化剤は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸と炭素数が6～18のアルキルメルカブタンを主成分とする酸価200以上の水溶性もしくは水分散性の末端アルキル基含有重合体またはその塩である。不飽和カルボン酸とアルキルメルカブタン以外には、ポリマー微粒子を構成するために使用できるモノマーとして例示した、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、スチレン系モノマー、(メタ)アクリラミド系モノマー等が利用でき、アルキルメルカブタン量を適宜選択して分子量300～7000にすることが乳化能の点から好ましい。

【0018】この乳化剤を用いるときには、ポリマー微粒子構成モノマーの一部に、乳化剤中の不飽和カルボン酸との反応性を有するモノマーを使用すれば、乳化剤による悪影響(レジスト層における耐湿性の低下や耐薬品性の低下)を可及的に防止することができ、この様なモノマーとしては前述の酸基との反応性を有するモノマー、すなわち(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー、(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリロイルオキシエチルアジリジン等のアジリジニル基含有モノマー、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリニル基含有モノマー等が挙げられる。

【0019】本発明で用いられるポリマー微粒子の平均粒子径は、0.1～100μmであることが好ましい。0.1μmより小さいと充填効果が発現せず、100μmを超える大径のものは、レジストパターンの精度を低下させるため好ましくない。

【0020】ソルダーレジスト用インキ組成物中のポリマー微粒子の量は、後述の光硬化性樹脂100重量部に対して1～50重量部の範囲が好ましい。1重量部より少ないと、レジスト層形成後の熱履歴によるクラック発生や体積収縮の防止効果が発現しない。また50重量部より多く配合すると、アルカリ現像性、解像度、硬化塗膜の耐熱性等の特性が悪化するため好ましくない。

【0021】ポリマー微粒子のソルダーレジスト用インキ組成物への配合方法は、特に限定されないが、後述の光硬化性樹脂あるいは該光硬化性樹脂の出発原料であるエポキシ樹脂と、希釈剤を混合した中に、エマルションを直接そのまま加え、常圧下または減圧下で水を除去する方法が推奨される。水と共に沸し得る希釈剤を用いてよい。

【0022】次に、ソルダーレジスト用インキ組成物中のポリマー微粒子以外の成分について説明する。光硬化性樹脂の種類は特に限定されないが、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られる、いわゆるエポキシアクリレートと呼ばれる光ラジカル重合性のオリゴマーの使用が推奨される。エポキシ樹脂の種類、例えば分子量やエポキシ

当量、反応させる不飽和一塩基酸の量によって決まる(メタ)アクリロイル基の量等、様々な種類のエポキシアクリレートが知られており、本発明ではいずれのエポキシアクリレートも使用することができる。

【0023】出発原料のエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジルエーテルエタン等の多官能性グリシジルエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール等のフェノール類やナフトール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られる多価フェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応物；フェノール類とジビニルベンゼンやジシクロベンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られる多価フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；等が挙げられる。また、これらの各エポキシ樹脂と、多塩基酸、多価フェノール化合物、多官能アミノ化合物あるいは多価チオール等の鎖延長剤との反応によって鎖延長したものも使用できる。

【0024】上記エポキシ樹脂に反応させ、光硬化性樹脂中に光重合性の(メタ)アクリロイル基を導入するための不飽和一塩基酸とは、1個のカルボキシル基と1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する一塩基酸のことであり、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、1分子中に1個のヒドロキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートと後述の多塩基酸無水物のうちの二塩基酸無水物の反応物であるカルボキシル基含有多官能(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、公知の方法に従い、通常、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対して、不飽和一塩基酸中のカルボキシル基が0.9～1.1化学当量となる様に原料を仕込み、エステル化触媒として、例えば、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、金属の有機酸または無機塩あるいはキレート化合物等を用い、後述の希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下、80～130℃で行うことによって、光硬化性樹脂であるエポキシ(メタ)アクリレートが得られる。

【0026】さらに、上記エポキシ(メタ)アクリレート中のヒドロキシル基と多塩基酸無水物を反応させれば、アルカリ現像可能な光硬化性樹脂を得ることができ

る。多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物や、脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0027】多塩基酸無水物の使用量は、エポキシ(メタ)アクリレート中のヒドロキシル基1化学当量に対し、0.1～1.1化学当量が適しており、反応条件は、希釈剤の存在下または非存在下でハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下50～130°Cで行う。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、リチウム、ジルコニウム、カリウム、ナトリウム、錫、亜鉛、鉛等の金属の塩化物塩、臭化物塩、あるいはこれらの水和物等を触媒として添加してもよい。

【0028】以上の反応によって、(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基を有するアルカリ現像タイプの光硬化性樹脂が得られる。この樹脂はそれ自体でも本発明組成物の必須成分である光硬化性樹脂として利用できるが、光照射前のタックフリー性や、密着性等の塗膜特性向上のために、鎖延長剤を反応させて、より高分子量化した形の光硬化性樹脂とすることが好ましい。

【0029】特に、本発明の光硬化性樹脂は、耐熱性、耐薬品性、電気特性等の物性に優れた硬化塗膜を形成する点で、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する樹脂であることが好ましい。この様な樹脂は、出発原料のエポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂の様な3官能以上のエポキシ樹脂を用いるか、不飽和一塩基酸として2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートを用いることによって得ることができる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂等の2官能のエポキシ樹脂であっても、不飽和一塩基酸と反応させた後に生成するヒドロキシル基に対してジイソシアネート化合物を反応させることによって(鎖延長して)4官能以上の樹脂を得ることができる。さらに、エポキシ(メタ)アクリレートと多塩基酸無水物の反応によって導入されるカルボキシル基を用いて、これに2官能のエポキシ樹脂を反応させて鎖延長することによっても同様に、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する樹脂を得ることができる。

【0030】本発明のソルダーレジスト用インキ組成物には、上記必須構成成分の他に、光重合開始剤と希釈剤を含有させることができ。光重合開始剤としては公知のものを使用でき、具体的にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベン

ゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-ブロバン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

【0031】これらの光重合開始剤は1種または2種以上の混合物として使用され、光硬化性樹脂100重量部に対し0.5～30重量部含まれていることが好ましい。光重合開始剤の量が0.5重量部より少ない場合には、光照射時間を増やすなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な表面硬度が得られなくなる。また光重合開始剤の量が30重量部を超えて、多量に使用するメリットはない。

【0032】ソルダーレジスト用インキ組成物に利用できる希釈剤としては、溶媒または光重合反応に参加できる希釈性モノマーを、1種または2種以上混合して使用することができ、光硬化性樹脂100重量部に対し、5～500重量部を各塗布方法の最適粘度に合わせて配合することが好ましい。特に希釈剤として希釈性モノマーを単独あるいは混合で用いる場合は、希釈性モノマーを感光性樹脂100重量部に対して5～100重量部配合することが物性上好ましい。

【0033】溶媒としてはトルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。希釈性モノマーとしては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)-メチル(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバンジ(メタ)

アクリレート、ベンタエリスリトルテトラ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0034】本発明のソルダーレジスト用インキ組成物は、以上説明した光硬化性樹脂、およびポリマー微粒子を必須成分とし、好ましくは光重合開始剤と希釈剤を含有するものであるが、さらに必要に応じて、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色用顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤等や、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂およびジアンジアミド、イミダゾール化合物などのエポキシ硬化剤等を添加することもできる。

【0035】本発明で使用できる光硬化性樹脂は、アルカリ現像可能なものは光が照射されていない部分がアルカリ水溶液に溶解するので、アルカリ現像ができる。現像に使用できるアルカリとしては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等の水溶性有機アミン類が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0036】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお実施例中の部および%は重量基準である。

【0037】実施例1

（（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子〔1〕の合成）攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えたフラスコに、イソブロピルアルコール180部を仕込み、窒素を吹込みながら81°Cまで昇温して10分間還流させた。このフラスコに、アクリル酸53.6部、メタクリル酸ラウリル16.5部、ブレンマーPE-200（日本油脂社製、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル）91部、n-ドデシルメルカプタン13.7部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに還流状態で1時間熟成を行い、不揮発分49.1%のポリマー乳化剤①の溶液を得た。

【0038】次に、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、

温度計、滴下ロートを備えた別のフラスコに、イオン交換水63部を仕込み、窒素ガスを吹込みながら70°Cに昇温した。アクリル酸エチル85部、メタクリル酸メチル10部、メタクリル酸グリシジル5部、ポリマー乳化剤①の溶液4.1部と28%アンモニア水0.5部、イオン交換水36部を混合してよく攪拌し、完全に乳化したプレエマルジョンを作成して上記フラスコの滴下ロートに仕込んだ。

【0039】4,4'-アゾビス(4-シアノベンタン酸)のアンモニア中和塩の5%水溶液8部をフラスコに注入した後、滴下ロートから上記プレエマルジョンを3.5時間かけて滴下した。滴下中は70~75°Cに保持した。滴下終了後、ロート内に残ったプレエマルジョンをイオン交換水10部で洗浄して、その洗浄液をフラスコに入れ、さらに2時間攪拌を続けて重合を終了させた。不揮発分46.0%の（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子〔1〕のエマルジョンが得られた。エマルジョンの一部を採取して水を蒸発させ、ポリマーのTgを示差走査型熱量計で測定したところ、-8°Cであった。

【0040】（ソルダーレジスト用インキ組成物の製造）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-703（東都化成製、エポキシ当量200）100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下120°Cで加熱溶解させた。60°Cまで冷却した後、上記ポリマー微粒子〔1〕のエマルジョン43.48部を加え、攪拌下で130°Cまで昇温し、水を完全に除去した。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.11部を加え、110°Cで3時間反応させた。反応物の酸価が3.0になり、アクリロイル基の導入が確認された。次に、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート29部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100°Cで3時間反応させた。ポリマー微粒子〔1〕と、酸価90の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物（A-1）が得られた。

【0041】実施例2

実施例1と同じエポキシ樹脂（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-703）100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下、120°Cで加熱溶解させた。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.11部を加え、110°Cで3時間反応させた。反応物の酸価は3.3になり、アクリロイル基の導入が確認された。60°Cまで冷却した後、実施例1で合成したポリマー微粒子〔1〕のエマルジョン43.48部を加え、攪拌下で115°Cまで昇温し、水を完全に除去した。

【0042】続いて、テトラヒドロ無水フタル酸45.

6部、エチルカルビトールアセテート29部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100°Cで3時間反応させた。ポリマー微粒子〔1〕と、酸価90の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物(A-2)を得た。

【0043】実施例3

実施例1と同じエポキシ樹脂100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下、120°Cで加熱溶解させた。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.11部を加え、110°Cで3時間反応させた。反応物の酸価は3.3になり、アクリロイル基の導入が確認された。次に、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート29部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100°Cで3時間反応させた。60°Cまで冷却した後、実施例1で合成したポリマー微粒子〔1〕のエマルション43.48部を加え、攪拌下で115°Cまで昇温し、水を完全に除去し、ポリマー微粒子〔1〕と、酸価91の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物(A-3)を得た。

【0044】実施例4

〈(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー微粒子〔2〕の合成〉実施例1のポリマー微粒子の合成工程において、ポリマー乳化剤①に代えて、ハイテノールN08(第一工業製薬社製、アルキルフェニルポリエチレンオキシドスルホン酸アンモニウム)を用いた以外は、実施例1と同様にしてエマルション重合を行い、不揮発分46.5%の(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー微粒子〔2〕のエマルションを得た。エマルションの一部を採取して水を蒸発させ、ポリマーのTgを示差走査型熱量計で測定したところ、-10°Cであった。

【0045】実施例1と同じエポキシ樹脂100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下120°Cで加熱溶解させた。60°Cまで冷却した後、上記ポリマー微粒子〔2〕のエマルション43.01部を加え、攪拌下で130°Cまで昇温し、水を完全に除去した。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.11部を加え、110°Cで3時間反応させた。反応物の酸価が3.0になり、アクリロイル基の導入が確認された。次に、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート29部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100°Cで3時間反応させた。ポリマー微粒子〔2〕と、酸価89の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物(A-4)が得られた。

【0046】実施例5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂GY-250(チバガイギー社製、エポキシ当量185)100部に、エチル

カルビトールアセテート80部を加え、攪拌下、60°Cまで昇温して均一溶液とした。実施例1で合成したポリマー微粒子〔1〕のエマルション43.48部を加えた後、攪拌下で130°Cまで昇温し、水を完全に除去した。次いで、アクリル酸38.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.12部を加え、110°Cで3時間反応させた。この反応物を100°Cまで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸82.2部および無水塩化リチウム0.14部を加えて100°Cで10時間反応させた。エポキシ樹脂GY-250を50部添加して、110°Cで5時間反応させ、さらに、テトラヒドロ無水フタル酸39.6部とエチルカルビトールアセテート98.1部を加え、100°Cで3時間反応させた。ポリマー微粒子〔1〕と、酸価93の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物(A-5)が得られた。

【0047】比較例1

実施例1と同じエポキシ樹脂(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-703)100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下120°Cで加熱溶解させた。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.11部を加え、110°Cで3時間反応させ、反応物の酸価が3.3になったことを確認した。次にテトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート18.3部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100°Cで3時間反応させた。ポリマー微粒子を含まない、酸価95の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物(A-6)が得られた。

【0048】比較例2

実施例5と同じエポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂GY-250)100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下、110°Cまで昇温し、アクリル酸38.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルハイドロキノン0.12部を加え、3時間反応させた。この反応物を100°Cまで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸82.2部および無水塩化リチウム0.14部を加えて100°Cで10時間反応させた。次にエポキシ樹脂GY-250を50部添加して、110°Cで5時間反応させ、さらに、テトラヒドロ無水フタル酸33.1部とエチルカルビトールアセテート83.8部を加え、100°Cで3時間反応させた。ポリマー微粒子を含まない、酸価92の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物(A-7)が得られた。

【0049】実施例6～10および比較例3～5

実施例1～5および比較例1～2で得られた混合組成物(A-1)～(A-7)について、表1に示した配合で50調整し、ソルダーレジスト用インキ組成物を得た。以下

の方法で評価した結果を表2に示す。

【0050】〔現像性の評価〕脱脂洗浄した厚さ1.6mmの銅張積層板上に、20~30μmの厚さにソルダーレジスト用インキ組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉中において80°Cで所定時間(30、40、50、60分)乾燥し塗膜を得た。次いで、1%Na₂CO₃水溶液を使用して30°Cで各々2.1kg/cm²の圧力下、80秒間現像を行い、残存する樹脂を目視で評価した。

良好：銅面上にレジストが全く残らない

不良：銅面上にレジストがかなり残る

【0051】〔耐アルカリ性評価〕現像性評価の時と同様に塗膜を形成し、1kWの超高圧水銀灯を用いて500mJ/cm²の光量を照射し、さらに150°Cで30分加熱した。その後20°Cの10%水酸化ナトリウム水溶液に20分間浸漬し、浸漬後の塗膜状態を目視で評価*

* した。

○：塗膜の外観に異常なし

×：塗膜が膨潤または剥離した

【0052】〔密着性の評価〕現像性評価のときと同様に塗膜を形成し、1kWの超高圧水銀ランプを用いて500mJ/cm²の光量を照射して、次いで150°Cで30分間加熱した後、JIS D-0202の試験法に準じて1mm×1mmの100個の碁盤目を刻んだ。さらに175°Cまたは200°Cで30分加熱を行い、それ

10 ぞれの試料に対して粘着テープによるビーリング試験を行い、塗膜の剥離状態を目視で判定した。

○：100/100で全く変化なし

△：80/100~99/100

×：0/100~79/100

【0053】

【表1】

	実施例					比較例		
	6	7	8	9	10	3	4	5
混合組成物(90重量部)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-6	A-7
希釈剤：多官能モノマー ペンタエリスリトール テトラアクリレート	15	15	15	15	15	15	5	15
希釈剤：溶剤 エチルカルピトールアセテート	20	20	20	20	20	20	20	20
光重合開始剤：イルガキュア907 ^①	8	8	8	8	8	8	8	8
エポキシ樹脂：EPN-1138 ^②	20	20	20	20	20	20	20	20
エポキシ硬化剤：ジシアンシアミド	2	2	2	2	2	2	2	2
充填剤：硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30	30
消泡剤：フローレンAC300 ^③	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
顔料：フタロシアニングリーン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

1) チバガイギー社製の光重合開始剤

(表の各数値は重量部である)

2) チバガイギー社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂

3) 共栄社油脂化学製の消泡剤

【0054】

※※【表2】

	80°Cでの乾燥時間 30分 40分 50分 60分	実施例					比較例		
		6	7	8	9	10	3	4	5
現像性評価	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好 良好
耐アルカリ性	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	×	○	○
密着性：175°C×30分 ：200°C×30分	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	×	△	△	×

【0055】ポリマー微粒子が配合されたソルダーレジスト用インキ組成物を使用した本発明例(実施例6~10)はいずれも、現像性、加熱工程後の耐アルカリ性・

密着性に優れていることが明らかである。しかし、ポリマー微粒子の未配合の比較例では、加熱工程後の密着性において実施例と明らかに差が出ている。これは、光照

射後の加熱工程において、レジスト層に微細なクラックや体積収縮が生じ、基板との密着性が低下したためであると考えられ、ポリマー微粒子の存在がこれらの不都合を防止し得ることが確認された。

【0056】

【発明の効果】本発明のソルダーレジスト用インキ組成物は、 T_g が 20°C 以下のポリマー微粒子を組成物中に分散させるだけで、パターン形成後に加熱工程が組み込

まれるラインにおいても基板に対する優れた密着性を示すレジスト層を形成することができた。光硬化性樹脂の分子設計を、加熱工程のあるラインとないラインで変更する必要がないので、光照射前のタックフリー性に優れ、高解像度、優れたアルカリ現像性を有し、かつ密着性、耐熱性、耐薬品性等に優れた硬化塗膜を形成し得る高性能な光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物を提供できることになった。